

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第35卷 第2期

Vol.35 No.2

2014

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

我国环境空气中颗粒物达标统计要求研究 王帅,丁俊男,王瑞斌,李健军,孟晓艳,杨彬,林宏 (401)

北京城区 PM_{2.5} 中致癌重金属季节变化特征及其来源分析 陶俊,张仁健,段菁春,荆俊山,朱李华,陈忠明,赵岳,曹军骥 (411)

北京地区冬春 PM_{2.5} 和 PM₁₀ 污染水平时空分布及其与气象条件的关系 赵晨曦,王云琦,王玉杰,张会兰,赵冰清 (418)

北京市 PM_{2.5} 可吸入颗粒物反演及其时空分布分析 王艳慧,肖瑶 (428)

杭州市春季大气超细颗粒物粒径谱分布特征 谢小芳,孙在,杨文俊 (436)

春节期间南京市大气气溶胶粒径分布特征 王红磊,朱彬,沈利娟,刘晓慧,张泽锋,杨洋 (442)

南京市大气颗粒物中有机碳和元素碳粒径分布特征 吴梦龙,郭照冰,刘凤玲,刘杰,卢霞,姜琳娟 (451)

忻州市环境空气 PM₁₀ 中有机碳和元素碳污染特征分析 史美鲜,彭林,刘效峰,牟玲,白慧玲,刘凤娟,杨花 (458)

广州某工业区大气中 PCDD/Fs 含量水平及其季节性变化特征 青亮,苏原,苏青,张素坤,任明忠 (464)

燃煤电厂锅炉 PM_{2.5} 排放危害度评价模型建立及案例分析 史妍婷,杜谦,高建民,边昕,王知涛,董鹤鸣,韩强,曹阳 (470)

中国南海大气降水化学特征 肖红伟,龙爱民,谢露华,肖化云,刘丛强 (475)

临安本底站酸雨长期观测特征分析 李正泉,马浩,毛裕定,冯涛 (481)

北京城区大气氮湿沉降特征研究 贺成武,任玉芬,王效科,毛宇翔 (490)

烟雾箱与数值模拟研究苯和乙苯的臭氧生成潜势 贾龙,徐永福 (495)

祁连山老虎沟 12 号冰川积雪中飞灰颗粒物的特征 董志文,秦大河,秦翔,杜志恒,陈记祖,任贾文 (504)

生活垃圾填埋场作业面恶臭散发率研究 羌宁,王红玉,赵爱华,袁文祥,邵俊,陈檬 (513)

生物滴滤塔处理苯酚气体研究 何觉聪,黄倩茹,陈洲洋,叶杞宏,罗雨薇,魏在山 (520)

国 V 柴油机燃用丁醇-柴油混合燃料颗粒粒径分布特性试验研究 楼狄明,徐宁,范文佳,张涛 (526)

翻堆频率对猪粪条垛堆肥过程温室气体和氨气排放的影响 赵晨阳,李洪枚,魏源送,钟佳,郑嘉嘉,韩圣慧,万合锋 (533)

CuBr₂ 分解缓释-膜催化对零价汞的氧化性能研究 胡林刚,瞿赞,晏乃强,郭永福,谢江坤,贾金平 (541)

浙闽沿海岸域总溶解态无机锡的分布及影响因素研究 张许州,任景玲,刘宗广,樊孝鹏,刘诚刚,吴莹 (547)

基于双向算法的湖库允许纳污负荷量计算及案例 贾海峰,郭羽 (555)

北京平原区第四系地下水污染风险评价 郭高轩,李宇,许亮,李志萍,杨庆,许苗娟 (562)

不同季节辽河口营养盐的河口混合行为 张晋华,于立霞,姚庆祯,田琳 (569)

太湖南运河入湖河口沉积物氮素分布特征 马久远,王国祥,李振国,张佳,周锋,魏宏农,欧媛 (577)

亚热带地区潜流人工湿地木本植物筛选与净化潜力评价 陈永华,吴晓芙,郝君,陈明利,朱光玉 (585)

潜流人工湿地基质结构与水力特性相关性研究 白少元,宋志鑫,丁彦礼,游少鸿,何珊 (592)

凤眼莲对铜绿微囊藻生长及藻毒素与营养盐释放的影响 周庆,韩士群,严少华,宋伟,刘国锋 (597)

不同预氧化剂对长江原水氯(胺)化 DBPs 生成潜能的影响 田富箱,徐斌,荣蓉,陈英英,张天阳,朱贺振 (605)

溴化十六烷基吡啶改性沸石对水中菲的吸附作用 李佳,林建伟,詹艳慧,陈祖梅,王鹏钧 (611)

四环素光催化降解特性与选择性研究 宋晨怡,尹大强 (619)

微生物电解系统生物阴极的硫酸盐还原特性研究 符诗雨,刘广立,骆海萍,张仁铎,章莹颖 (626)

市政污水 A/DAT-IAT 系统中溶解性有机物表征与生态安全 杨赛,周启星,华涛 (633)

膜-生物反应器处理高盐废水膜面污染物特性研究 李彬,王志伟,安莹,吴志超 (643)

臭氧-曝气生物滤池组合工艺处理石化二级出水的试验研究 刘明国,吴昌永,周岳溪,高祯,王佩超,杨琦,董德 (651)

厌氧生物法处理果胶废水的研究 陈兵兵,杨春平,黎想,代传花,彭蓝艳 (657)

氧氟沙星在碳纳米管上的吸附机制研究 赵兴兴,于水利,王哲 (663)

平菇菌糠对废水中铜离子的生物吸附性能 胡晓婧,戴婷婷,顾海东,金羽,曲娟娟 (669)

基于流态化作用的吸附反应动力学和穿透特征 王君,王瑶,黄星,袁益龙,陈瑞晖,周航,周丹丹 (678)

广州城市污泥中重金属形态特征及其生态风险评价 郭鹏然,雷永乾,蔡大川,张涛,吴锐,潘佳翎 (684)

中国农田土壤重金属富集状况及其空间分布研究 张小敏,张秀英,钟大洋,江洪 (692)

废旧电容器封存点土壤中的 PCBs 污染特征和健康风险评价 周玲莉,吴广龙,薛南冬,杨兵,李发生,丁琼,周丹丹,燕云仲,刘博,韩宝禄 (704)

深圳市表层土壤多环芳烃污染及空间分异研究 章迪,曹善平,孙建林,曾辉 (711)

洋河流域万全段重金属污染风险及控制对策 谭冰,王铁宇,朱朝云,李奇峰,徐笠,吕永龙 (719)

施用组配固化剂对盆栽土壤重金属交换态含量及在水稻中累积分布的影响 曾卉,周航,邱琼瑶,廖柏寒 (727)

螯合剂复配对实际重金属污染土壤洗脱效率影响及形态变化特征 尹雪,陈家军,吕策 (733)

Pseudomonas sp. QJX-1 的锰氧化特性研究 周娜娜,柏耀辉,梁金松,罗金明,刘锐平,胡承志,袁林江 (740)

$n(\text{NO}_3^- - \text{N})/n(\text{NO}_2^- - \text{N})$ 对混培养菌与纯培养菌同步脱氮除硫的影响 陈子爱,陈会娟,魏本平,刘刚金,邓良伟,吴力斌 (746)

杭州市空气微生物群落碳代谢特征研究 龚婵娟,许晶,方治国,楼秀芹,欧阳志云 (753)

鼠李糖脂逆胶束体系中纤维素酶的后萃研究 赵艳鸽,袁兴中,黄华军,崔凯龙,彭馨,彭子原,曾光明 (759)

黄海常见鱼类体内汞含量的种内和种间差异研究 朱艾嘉,许战洲,柳圭泽,邓丽杰,方宏达,黄良民 (764)

3 种 PAEs 对蚯蚓的毒性作用和组织酶活性影响的研究 王艳,马泽民,吴石金 (770)

新型保水剂应用于土壤-小白菜系统的环境安全评价 李希,贺纪正,郑袁明,郑明兰 (780)

黄河三角洲翅碱蓬湿地硫化氢和巯基硫磺排放动态研究 李新华,郭洪海,杨丽萍,朱振林,孙晓青 (786)

农田土壤 N₂O 产生的关键微生物过程及减排措施 朱永官,王晓辉,杨小茹,徐会娟,贾炎 (792)

《环境科学》征订启事(691) 《环境科学》征稿简则(800) 信息(489,519,591,791)

中国南海大气降水化学特征

肖红伟¹, 龙爱民¹, 谢露华², 肖化云³, 刘丛强³

(1. 中国科学院南海海洋研究所热带海洋环境国家重点实验室, 广州 510301; 2. 中国科学院广州地球化学研究所同位素地球化学国家重点实验室, 广州 510640; 3. 中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室, 贵阳 550002)

摘要: 利用中国科学院南海海洋研究所“实验 3”号船南海海洋断面科学考察 2012 年夏季航次进行大气降水采样, 测定样品 pH 值和主要阴阳离子浓度, 结合 TrajStat 软件模拟后向气团轨迹, 分析南海夏季大气降水离子化学特征及来源. 结果表明, 夏季降水 pH 平均值为 6.3, 最小值为 5.6. 阴阳离子浓度顺序均分别表现为 $\text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^-$ 和 $\text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+$, Cl^- 和 Na^+ 是主要的阴离子和阳离子, 浓度平均值分别为 $2\ 637.5\ \mu\text{eq}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $2\ 095.5\ \mu\text{eq}\cdot\text{L}^{-1}$, 表现出了海洋性大气降水的特征. 7 种离子间均表现出良好的线性相关关系, 相关系数在 0.9 以上, 说明它们可能具有统一来源; NO_3^- 与其他离子的相关系数相对较低, 可能 NO_3^- 具有相对复杂的来源; Ca^{2+} 和 K^+ 还可能跟南海珊瑚环境有关. 本研究的 6 个站位后向轨迹显示, 水汽气团来源于正南或西南方向, 未经过大陆上空, 因此本研究中南海夏季大气降水的离子来源受人为影响可以忽略.

关键词: 南海; 化学组成; 大气降水; 来源; 后向轨迹

中图分类号: X131 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2014)02-0475-06

Chemical Characteristics of Precipitation in South China Sea

XIAO Hong-wei¹, LONG Ai-min¹, XIE Lu-hua², XIAO Hua-yun³, LIU Cong-qiang³

(1. State Key Laboratory of Tropical Oceanography, South China Sea Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510301, China; 2. State Key Laboratory of Isotope Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China; 3. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China)

Abstract: Rainwater samples were collected in the summer on “Shiyan 3” during the 2012 South China Sea Sectional Scientific Survey. The concentrations of anion and cation, and pH in precipitation were determined and backward trajectories of air mass were simulated to analyze the chemical characteristics of ions and examine the source of ions. The results indicated that the mean pH value of precipitation was 6.3, with 5.6 of minimal value in summer in South China Sea. The order of anion and cation abundance was $\text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^-$ and $\text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+$. Cl^- was the major anion and Na^+ was the major cation, with concentrations of $2\ 637.5\ \mu\text{eq}\cdot\text{L}^{-1}$ and $2\ 095.5\ \mu\text{eq}\cdot\text{L}^{-1}$, respectively, showing that they were the characteristics of marine atmospheric precipitation. There was a good linear relationship between each pair of 7 ions, with correlation coefficient above 0.9, suggesting that they may have a common source. However, the correlation coefficients were lower between NO_3^- and other ions than the others, suggesting that NO_3^- had more complex sources. The concentrations of Ca^{2+} and K^+ in precipitation may be related to coral environment in South China Sea. The backward trajectories in 6 stations showed that the air mass was from south and southwest of South China Sea, without passing through above the continent. These results suggested that precipitation affected by human ion source can be ignored in summer in South China Sea.

Key words: South China Sea; chemical composition; precipitation; source; backward trajectory

大气降水化学组成的时空变化受到生物释放、局地农业生产、长距离输送、局地气象条件、海盐输入以及火山活动的影响^[1]. 海洋大气降水在营养元素(如氮、磷)以及痕量元素的海气循环起着重要的作用^[2], 影响海洋初级生产力; 同时, 大气降水能够有效地清除大气气溶胶^[3, 4], 减少气溶胶对太阳的反射^[5], 进而影响全球的气候变化. 海洋上空的大气降水化学主要受海洋上空的气溶胶和可溶性气态物质影响^[2], 其中气溶胶的影响较大. 自然释放的气溶胶主要来源于风传输的沙尘、火山活动以及海盐粒子^[6]. 海洋通过海浪破

碎和气泡破裂过程, 产生大量组分与海水相似的气溶胶输向大气^[7, 8].

随着全球工业化进程的加速, 世界各地均出现了不同程度的酸雨污染^[9]. 在全球大气环流以及水汽气团运动的影响下, 极可能存在内陆排放到大气中的污染物质对海域大气降水产生影响^[10]. 然而目前的研究主要集中在内陆、近岸或个别海域岛屿上^[3, 11~14], 对远离大陆和海岛的大洋海域上降水的

收稿日期: 2013-06-19; 修订日期: 2013-08-30

基金项目: 国家自然科学基金项目(41203015)

作者简介: 肖红伟(1984~), 男, 博士, 助理研究员, 主要研究方向为大气环境同位素地球化学, E-mail: xiaohw@scsio.ac.cn

观测和研究还很少. 近年来, 亚洲地区人口的增长和经济的快速发展加速了温室气体和空气污染物质的排放^[12], 给亚洲地区经济和环境带来巨大的损失, 严重影响了其经济和社会的可持续发展. 水汽气团在长距离输送过程中, 经过亚洲地区城市上空, 携带其所排放的物质, 到达中国南海, 势必影响南海上空大气化学组成及含量, 进而影响南海大气降水组成及含量, 这一过程将对南海生态系统产生深远影响.

因此, 本研究利用中国科学院南海海洋研究所“实验3”号船南海海洋断面科学考察夏季航次进行大气降水采样, 通过测定样品中阴阳离子组成及模拟后向轨迹, 了解南海降水大气化学组成特征, 探讨降水中化学成分的不同来源以及影响因素, 以期为中国南海外来源输入的研究提供证据.

1 材料与方法

1.1 研究区域

南海是中国以南的边缘海, 北接中国广东、广西, 东面和南面分别隔菲律宾群岛和大巽他群岛与太平洋、印度洋为邻, 西临中南半岛和马来半岛(图1), 东北以台湾海峡与东海相接, 并经巴士海峡、巴

林塘海峡和巴布延海峡与太平洋相通, 东部经民都洛海峡、巴拉巴克海峡与苏禄海相接, 南部经卡里马塔海峡、加斯帕海峡、邦加海峡与爪哇海相连, 西南经马六甲海峡与印度洋沟通. 广阔的南海和西太平洋有丰富的水汽来源, 大量水汽受各种各样条件的作用形成丰沛的降水, 主要集中在夏季. 南海热带海洋性季风气候非常明显, 每年11月至次年3月盛行东北季风; 每年5~9月盛行西南季风; 4月和10月是季风转换时期.

1.2 采样与分析方法

本研究中雨水采样路线为中国科学院南海海洋研究所“实验3”号船南海海洋断面科学考察2012年夏季航次(2012年8月6日~2012年9月6日)路线. 如图1所示, 分别在KJ19(110.5°E, 18.0°N)、KJ23(113.0°E, 16.5°N)、KJ32(113.0°E, 12.0°N)、KJ39(113.0°E, 8.5°N)、KJ47(112.5°E, 6.0°N)、KJ53(109.5°E, 6.0°N)等6个站位发生降水事件. 雨水采样器为用酸泡洗净的整理箱, 安放在“实验3”号船顶层前端甲板的一个平台上(见中新社新闻报道图: <http://www.chinanews.com/tp/2012/09-05/4161504.shtml>), 降水时打开整理箱盖, 以防降水样品受海水飞溅和轮船烟囱排放废气的污染.

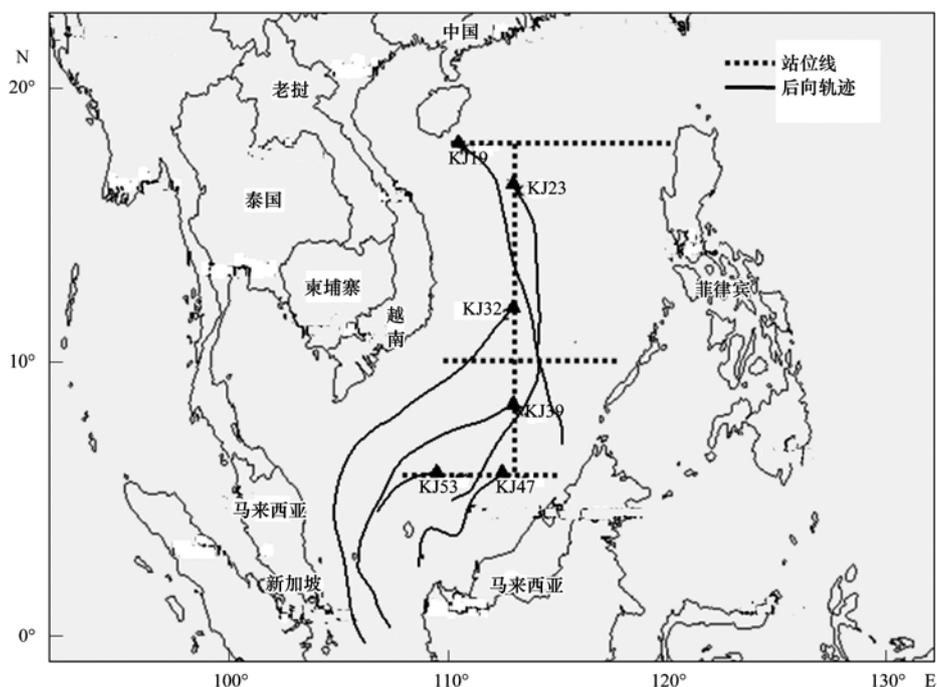


图1 采样站位分布图及后向轨迹

Fig. 1 Distribution of sampling stations and backward trajectory

样品采集后立即取少量用于测定雨水的pH值, 其余样品用0.45 μm 稀盐酸泡过的尼龙微孔滤

膜过滤后存放在-20℃的冰箱内保存, 待航次结束后尽快进行化学组成分析. 样品在中国科学院广州

地球化学研究所同位素地球化学国家重点实验室的美国戴安公司(Dionex)生产的 ICS-900 型号离子色谱仪测试, 仪器检出限大约为 0.1 ppm, 精度及准确度都小于 5%。测试的阴离子和阳离子分别为: F^- 、 $HCOOH^-$ 、 Cl^- 、 Br^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 和 Li^+ 、 Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} , 其中大部分样品的 F^- 、 $HCOOH^-$ 、 Br^- 、 PO_4^{3-} 、 Li^+ 、 NH_4^+ 等离子浓度低于仪器检测限。

1.3 后向轨迹分析

后向轨迹是根据大气气团在一定时间内运动的路径来分析降水气团的来源和传输途径。利用美国国家海洋和大气局(NOAA ARL)提供的 GDAS 数据和 HYSPLIT 模式模拟计算南海降水事件的气团路径。轨迹的起始时间为降水事件的 0 点, 并后推 3 d (-72 h), 起始高度为 1 000 m^[3]。

2 结果与讨论

2.1 pH 与水溶性无机离子

表 1 列出了不同站位大气降水的 pH 及离子浓度, 及其平均值。pH 值的范围为 5.6~6.5, 平均值为 6.3, 与 1988 年西沙群岛旱季降水的 pH 接近^[15]。均高于酸雨的临界值 5.6, 其中 4 个站位的 pH 值均大于 6.0, 说明中国南海海域并未受到酸雨的影响。南海海域大气降水的 pH 值远高于中国内陆城市如贵阳^[3]、沿海城市如深圳^[16], 也要高于西太平洋和印度洋的大气降水^[17, 18], 但与西沙群岛、南海周边一些国家的 pH 值较为接近, 说明南海海域大气降水可能与中国陆地城市以及西太平洋、印度洋水汽来源不同, 但与西沙群岛、南海周边国家的来源较为接近^[3, 12, 15], 进而表现出大气降水的 pH 值不同。

由表 1 可见, 南海 6 个站位大气降水的各种主要离子浓度变化范围较大, 如 Cl^- 浓度的变化范围为 280.0~9 596.7 $\mu eq \cdot L^{-1}$, Na^+ 浓度的变化范围为 244.7~7 788.6 $\mu eq \cdot L^{-1}$, 2 种离子的最大值与最

小值相差超过 30 倍, 这可能跟采样前降水间隔时间以及水汽气团来源不同导致离子分成在大气中的累积量存在差异^[3, 15]。同时, 各离子浓度之间也存在较大的差异, 但其阴阳离子浓度顺序均分别表现为 $Cl^- > SO_4^{2-} > NO_3^-$ 和 $Na^+ > Mg^{2+} > Ca^{2+} > K^+$, Cl^- 和 Na^+ 浓度明显高于其他离子的浓度, 是降水中主要的离子成分, 表现出海洋性大气降水的特征^[1, 17~19], 明显高于内陆和沿海城市(表 2)。 SO_4^{2-} 浓度最小值超过 10 $\mu eq \cdot L^{-1}$ 的背景值^[18, 20], 平均值甚至略高于我国西南地区的贵阳市^[3]。但 Cl^- 和 SO_4^{2-} 的平均当量浓度比为 9.69, 比较接近海盐的比值 9.66^[18], 反映其来源主要为海源。 NO_3^- 在 KJ19 和 KJ47 接近 2.8 $\mu eq \cdot L^{-1}$ 的背景值, 其余均高于背景值多倍。 Mg^{2+} 离子为海源性离子^[21], 其离子浓度变化与 Na^+ 变化具有一致性。 Ca^{2+} 和 K^+ 的浓度变化也比较大, 分别从 15.8 $\mu eq \cdot L^{-1}$ 增至 462.2 $\mu eq \cdot L^{-1}$ 和 11.1 $\mu eq \cdot L^{-1}$ 增至 186.0 $\mu eq \cdot L^{-1}$, 平均值高于深圳等城市(表 2), 这可能与热带海区广泛分布的珊瑚礁与珊瑚-贝壳沙有关^[15]。 NH_4^+ 离子与很多海域不同^[1], 除 KJ32(17.8 $\mu eq \cdot L^{-1}$) 外, 其余站点的降水均低于检测限, 有可能受南海海水贫营养盐的影响, 与内陆城市高 NH_4^+ 来源不同^[22]。

2.2 主要离子来源分析

2.2.1 离子相关性分析

进一步对各主要离子浓度进行相关性分析, 得到各离子浓度间的相关系数矩阵(表 3)。从表 3 可以看出, Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 这 7 种离子这间的相关系数均在 0.9 以上, 说明这些离子可能具有几乎相同的来源。虽然 NO_3^- 与其他 6 种离子间的相关系数也在 0.95 左右, 但要稍低于其他离子间的相关系数, 说明 NO_3^- 不仅与其他 6 种离子具有相同的来源, 还可能与其他来源。这种离子间的关系与陆地较为复杂的来源大气降水离子的关系具有明显的不同^[3, 23]。

表 1 不同站位降水 pH 及离子浓度¹⁾/ $\mu eq \cdot L^{-1}$

Table 1 pH and ionic concentrations of precipitation in different stations/ $\mu eq \cdot L^{-1}$

站位	日期(月-日)	pH	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	Na^+	Mg^{2+}	K^+	Ca^{2+}
KJ19	09-06	5.6	501.9	3.6	46.7	480.8	109.7	24.6	32.4
KJ23	09-05	—	1 153.4	23.9	105.0	824.3	203.0	21.4	40.2
KJ32	09-03	6.5	1 921.1	21.7	214.6	1 700.8	420.0	40.9	80.5
KJ39	09-01	6.3	2 372.1	11.8	181.6	1 533.9	381.9	42.9	79.6
KJ47	08-30	6.5	280.0	2.0	30.5	244.7	62.2	11.1	15.8
KJ53	08-29	6.5	9 596.7	65.1	1 054.3	7 788.6	1 948.4	186.0	462.2
平均值		6.3	2 637.5	21.4	272.1	2 095.5	520.9	54.5	118.4

1) “—”表示无数据

表 2 南海降水中 pH、无机离子与内陆、沿海城市及其他海域的比较/ $\mu\text{eq}\cdot\text{L}^{-1}$ Table 2 Comparison of pH and ion concentrations of precipitation in this study with those in cites and other sea/ $\mu\text{eq}\cdot\text{L}^{-1}$

地区	pH	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	Na^+	Mg^{2+}	K^+	Ca^{2+}
本研究	6.3	2 637.5	21.4	272.1	2 095.5	520.9	54.5	118.4
贵阳 ^[3]	4.2	20.7	7.3	265.6	13.9	10.5	9.6	182.9
深圳 ^[16]	4.5	24.5	23.6	66.1	14.4	10.7	5.9	30.7
西沙群岛 ^[15]	6.4	3 518.2	22.9	461.7	2 073.0	719.0	133.3	426.8
Petaling Jaya ¹⁾	4.2	8.4	52.8	55.0	4.6	1.2	1.3	4.0
Kuching ¹⁾	5.4	11.5	5.0	8.1	9.1	1.5	0.9	6.3
Metro Manila ¹⁾	5.6	29.8	14.4	37.4	21.4	14.3	23.5	25.8
Western Atlantic ^[18]	4.9	185.3	1.7	27.2	165.0	38.8	3.4	10.8
Indian Ocean ^[17]	4.9	371.0	1.9	45.0	321.0	71.0	7.0	13.9

1) * 来源于东亚酸雨监测网(EANET)2011年数据

表 3 南海大气降水离子相关性分析¹⁾

Table 3 Correlation analysis of precipitation ions

	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	Na^+	Mg^{2+}	K^+	Ca^{2+}
Cl^-	1	0.949	0.997	0.998	0.998	0.996	0.996
NO_3^-		1	0.956	0.954	0.954	0.938	0.945
SO_4^{2-}			1	1.000	1.000	0.997	0.999
Na^+				1	1.000	0.998	0.999
Mg^{2+}					1	0.998	0.998
K^+						1	0.999
Ca^{2+}							1

1) 所有离子均表现为显著相关($P < 0.01$)

2.2.2 降水离子源贡献

为了解释南海大气降水离子可能的生物地球化学行为和人为来源影响,假定 Na^+ 全部来源于海洋并以 Na^+ 作为参考元素,进行不同离子来源贡献的计算^[3, 21, 24]:

$$\text{SSF}(\%) = \frac{100(\text{Na}_{\text{rain}}^+)(X/\text{Na}^+)_{(\text{sea})}}{X_{\text{rain}}}$$

$$\text{CRF}(\%) = \frac{100(\text{Ca}_{\text{rain}}^+)(X/\text{Ca}^+)_{(\text{soil})}}{X_{\text{rain}}}$$

$$\text{NSSCRF}(\%) = 100 - \text{SSF} - \text{CRF}$$

式中, X_{rain} 为降水中的某一离子的浓度 ($\mu\text{eq}\cdot\text{L}^{-1}$), $(X/\text{Na}^+)_{(\text{sea})}$ 为海水中某一离子与海水中 Na^+ 的浓度比较,SSF 为海源输入所占比例,CRF 为陆源输入所占比例,NSSCRF 为非海源和非陆源输入所占比例。

不同站位的 SSF、CRF、NSSCRF 值如表 4 所示, Cl^- 基本上来源于海源,但在站位 KJ23、KJ39、KJ53 分别有 17.10%、24.98%、5.85% 是其他来源,可能有部分来源于大陆物质的远距离输送或海洋环境本身生物活动等形成的物质在海洋上空积累^[15]。 SO_4^{2-} 也与 Cl^- 有类似的现象,在站位

KJ23、KJ39、KJ53 分别有 1.15%、0.24%、6.83% 是其他来源,这种低 SO_4^{2-} 的非海源来源输入比例,说明其受人类活动等来源对大气降水中的 SO_4^{2-} 贡献可以忽略。 NO_3^- 的来源主要为非海源和非陆源的输入,其原因并不十分清楚^[19],雷电固氮可能存在一定的贡献以及人为活动产生的 NO_x 经长距离输送至南海并停留在南海上空^[25]。 Mg^{2+} 主要为海源输入,还有部分陆源输入,可能跟南海珊瑚环境有关^[15]。 Ca^{2+} 和 K^+ 所占陆源输入相对较高,特别是在靠近西沙群岛的站位 KJ19,分别占 34.63% 和 57.01%,这可能跟西沙群岛周边海域有丰富的珊瑚有关^[15],其他站位也可能受此影响。

2.2.3 后向轨迹分析

南海在夏季主要盛行西南季风,夏季整个海区受热带海洋性气团和赤道海洋气团的影响,气团经卡里马塔海峡进入南海。如图 1 所示,所有站位的后向轨迹均指示其水汽气团来源于正南或者西南方向,并未经过陆地上空,因此这些站位受人类活动的影响较小,反映大气降水主要来自海洋等自然来源。

表 4 南海大气降水离子海源、陆源、非海陆源的贡献/%
Table 4 Sea salt, crustal and non-sea-salt-non-crustal fractions of ions in precipitation/%

离子	项目	KJ19	KJ23	KJ32	KJ39	KJ47	KJ53
Cl ⁻	SSF	100	82.90	100	75.01	100	94.14
	CRF	0	0	0	0.01	0	0.01
	NSSCRF	0	17.10	0	24.98	0	5.85
NO ₃ ⁻	SSF	0.27	0.07	0.16	0.26	0.25	0.24
	CRF	1.89	0.35	0.78	1.41	1.70	1.49
	NSSCRF	97.84	99.58	99.04	98.33	98.05	98.27
SO ₄ ²⁻	SSF	100	98.13	99.06	100	100	92.35
	CRF	0	0.72	0.70	0	0	0.82
	NSSCRF	0	1.15	0.24	0	0	6.83
Mg ²⁺	SSF	100	92.19	91.93	91.17	89.27	90.74
	CRF	0	7.81	8.07	8.83	10.73	9.26
	NSSCRF	0	0	0	0	0	0
K ⁺	SSF	42.99	84.85	91.55	78.58	48.38	92.15
	CRF	57.01	15.15	8.45	21.42	51.62	7.85
	NSSCRF	0	0	0	0	0	0
Ca ²⁺	SSF	65.37	90.32	93.01	84.74	68.07	74.14
	CRF	34.63	9.68	6.99	15.26	31.93	25.86
	NSSCRF	0	0	0	0	0	0

3 结论

(1) 中国南海夏季降水 pH 平均值为 6.3, 未出现酸雨污染。主要离子为 Na⁺ 和 Cl⁻, 高出其他离子浓度多倍。

(2) 中国南海夏季降水 7 种离子几乎具有相同的来源, 主要为海洋来源, 但 NO₃⁻ 的来源更为复杂。不仅受到由海水产生的气溶胶等影响, 还可能受到珊瑚环境以及其他生物过程的影响。

参考文献:

- [1] Ceron R M, Ceron J G, Cordova A G, *et al.* Chemical composition of precipitation at Coastal and Marine sampling sites in Mexico[J]. *Global NEST Journal*, 2005, **7**(2): 212-221.
- [2] Baker A R, Weston K, Kelly S D, *et al.* Dry and wet deposition of nutrients from the tropical Atlantic atmosphere: Links to primary productivity and nitrogen fixation [J]. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 2007, **54**(10): 1704-1720.
- [3] 肖红伟, 肖化云, 王燕丽. 贵阳大气降水化学特征及来源分析[J]. *中国环境科学*, 2010, **30**(12): 1590-1596.
- [4] 肖红伟, 肖化云, 王燕丽, 等. 典型污染城市 9d 连续大气降水化学特征: 以贵阳市为例[J]. *环境科学*, 2010, **31**(4): 865-870.
- [5] 宋薇, 张镭. 大气气溶胶光学厚度遥感研究概况[J]. *干旱气象*, 2007, **25**(3): 76-81.
- [6] Balasubramanian R, Karthikeyan S, Potter J, *et al.* Chemical characterization of aerosols in the equatorial atmosphere over the Indian Ocean[J]. *Atmospheric Environment*, 2013, **78**: 268-276.
- [7] 徐新华, 姚荣奎. 海洋气溶胶对沿海地区降水组成的贡献[J]. *上海环境科学*, 1997, **16**(10): 12-14.
- [8] 高原. 沿海海-气界面的化学物质交换[J]. *地球科学进展*, 1997, **12**(6): 553-563.
- [9] Galloway J N, Likens G E, Edgerton E S. Acid precipitation in the northeastern United States: pH and acidity [J]. *Science*, 1976, **194**(4266): 722-724.
- [10] 刘昌岭, 陈洪涛. 大气中微量元素的沉降对海洋生态系统的影响[J]. *海洋通报*, 2003, **22**(2): 89-96.
- [11] 肖辉, 沈志来, 黄美元. 西太平洋热带海域降水化学特征[J]. *环境科学学报*, 1993, **13**(2): 143-148.
- [12] 叶小峰, 王自发, 安俊岭, 等. 东亚地区降水离子成分时空分布及其特征分析[J]. *气候与环境研究*, 2005, **10**(1): 115-123.
- [13] 吴玉霞, 沈志来, 黄美元. 东海海域春季降水的化学特征[J]. *环境科学学报*, 1998, **18**(4): 362-366.
- [14] 吴兑, 项培英, 常业谛, 等. 西沙永兴岛降水的酸度及其化学组成[J]. *气象学报*, 1989, **47**(3): 381-384.
- [15] 吴兑. 西沙群岛旱季小阵雨的酸度及化学成分[J]. *气象*, 1990, **16**(9): 18-22.
- [16] 牛彧文, 何凌燕, 胡敏. 深圳大气降水的化学组成特征[J]. *环境科学*, 2008, **29**(4): 1014-1019.
- [17] Galloway J N, Gaudry A. The composition of precipitation on Amsterdam island, Indian Ocean [J]. *Atmospheric Environment* (1967), 1984, **18**(12): 2649-2656.
- [18] Galloway J N, Knap A H, Church T M. The composition of western Atlantic precipitation using shipboard collectors [J]. *Journal of Geophysical Research: Oceans* (1978-2012), 1983, **88**(C15): 10859-10864.

- [19] 于晓岚, 汤洁, 师昱锋, 等. 中国南极长城站 1998 年大气降水化学特征的初步研究[J]. 气象学报, 2002, **60**(4): 494-501.
- [20] Pio C A, Salgueiro M L, Nunes T V. Seasonal and air-mass trajectory effects on rainwater quality at the south-western European border [J]. Atmospheric Environment, Part A. General Topics, 1991, **25**(10): 2259-2266.
- [21] 张金良, 于志刚, 张经, 等. 黄海西部大气湿沉降(降水)的 pH 与主要酸碱离子的关系[J]. 海洋环境科学, 2000, **19**(3): 30-34.
- [22] Xiao H W, Xiao H Y, Long A M, *et al.* Who controls the monthly variations of NH_4^+ nitrogen isotope composition in precipitation? [J]. Atmospheric Environment, 2012, **54**: 201-206.
- [23] 陈圆圆, 田贺忠, 杨懂艳, 等. 1997~2011 年北京市空气中酸性物质与降水组分变化趋势的相关性分析[J]. 环境科学, 2013, **34**(5): 1958-1963.
- [24] Zhang J, Chen S Z, Yu Z G, *et al.* Factors influencing changes in rainwater composition from urban versus remote regions of the Yellow Sea[J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres (1984-2012), 1999, **104**(D1): 1631-1644.
- [25] 肖红伟, 肖化云, 龙爱民, 等. 贵阳地区大气降水中 $\delta^{15}\text{N}$ - NO_3 组成及来源分析[J]. 环境科学学报, 2012, **32**(4): 940-945.

CONTENTS

Form of the Particulate Matter Ambient Air Standards in China	WANG Shuai, DING Jun-nan, WANG Rui-bin, <i>et al.</i> (401)
Seasonal Variation of Carcinogenic Heavy Metals in PM _{2.5} and Source Analysis in Beijing	TAO Jun, ZHANG Ren-jian, DUAN Jing-chun, <i>et al.</i> (411)
Temporal and Spatial Distribution of PM _{2.5} and PM ₁₀ Pollution Status and the Correlation of Particulate Matters and Meteorological Factors During Winter and Spring in Beijing	ZHAO Chen-xi, WANG Yun-qi, WANG Yu-jie, <i>et al.</i> (418)
Inversion and Spatial-Temporal Distribution Analysis on PM _{5.0} Inhalable Particulate in Beijing	WANG Yan-hui, XIAO Yao (428)
Characterization of Ultrafine Particle Size Distribution in the Urban Atmosphere of Hangzhou in Spring	XIE Xiao-fang, SUN Zai, YANG Wen-jun (436)
Size Distributions of Aerosol During the Spring Festival in Nanjing	WANG Hong-lei, ZHU Bin, SHEN Li-juan, <i>et al.</i> (442)
Size Distributions of Organic Carbon and Elemental Carbon in Nanjing Aerosol Particles	WU Meng-long, GUO Zhao-bing, LIU Feng-ling, <i>et al.</i> (451)
Characterization of Organic and Elemental Carbon in PM ₁₀ in Xinzhou City	SHI Mei-xian, PENG Lin, LIU Xiao-feng, <i>et al.</i> (458)
Seasonal Variation of Concentrations and Distribution Characteristics of PCDD/Fs in Atmosphere of an Industrial Area, Guangzhou	QING Xian, SU Yuan, SU Qing, <i>et al.</i> (464)
Hazard Evaluation Modeling of Particulate Matters Emitted by Coal-Fired Boilers and Case Analysis	SHI Yan-ting, DU Qian, GAO Jian-min, <i>et al.</i> (470)
Chemical Characteristics of Precipitation in South China Sea	XIAO Hong-wei, LONG Ai-min, XIE Lu-hua, <i>et al.</i> (475)
Analysis of Acid Rain Characteristics of Lin'an Regional Background Station Using Long-term Observation Data	LI Zheng-quan, MA Hao, MAO Yu-ding, <i>et al.</i> (481)
Characteristics of Atmospheric Nitrogen Wet Deposition in Beijing Urban Area	HE Cheng-wu, REN Yu-fen, WANG Xiao-ke, <i>et al.</i> (490)
Studies of Ozone Formation Potentials for Benzene and Ethylbenzene Using a Smog Chamber and Model Simulation	JIA Long, XU Yong-fu (495)
Characteristics of Fly Ash Particles Deposition in the Snowpack of Laohugou Glacier No. 12 in Western Qilian Mountains, China	DONG Zhi-wen, QIN Da-he, QIN Xiang, <i>et al.</i> (504)
Odor Emission Rate of Municipal Solid Waste from Landfill Working Area	QIANG Ning, WANG Hong-yu, ZHAO Ai-hua, <i>et al.</i> (513)
Gaseous Phenol Removal in a Bio-Trickling Filter	HE Jue-cong, HUANG Qian-ru, CHEN Zhou-yang, <i>et al.</i> (520)
Particulate Distribution Characteristics of Chinese Phrase V Diesel Engine Based on Butanol-Diesel Blends	LOU Di-ming, XU Ning, FAN Wen-jia, <i>et al.</i> (526)
Effects of Turning Frequency on Emission of Greenhouse Gas and Ammonia During Swine Manure Windrow Composting	ZHAO Chen-yang, LI Hong-mei, WEI Yuan-song, <i>et al.</i> (533)
Oxidation of Mercury by CuBr ₂ Decomposition Under Controlled-Release Membrane Catalysis Condition	HU Lin-gang, QU Zan, YAN Nai-qiang, <i>et al.</i> (541)
Distributions and Influencing Factors of Total Dissolved Inorganic Antimony in the Coastal Area of Zhejiang and Fujian	ZHANG Xu-zhou, REN Jing-ling, LIU Zong-guang, <i>et al.</i> (547)
Calculation of Allowable Pollution Loads for Lake and Reservoir Based on Bi-direction Algorithm and Its Case Study	JIA Hai-feng, GUO Yu (555)
Risk Assessment of Quaternary Groundwater Contamination in Beijing Plain	GUO Gao-xuan, LI Yu, XU Liang, <i>et al.</i> (562)
Mixing Behavior of Nutrients in Different Seasons at Liaohe Estuary	ZHANG Jin-hua, YU Li-xia, YAO Qing-zhen, <i>et al.</i> (569)
Distribution of Nitrogen in the Sediment of Taige South River Estuary	MA Jiu-yuan, WANG Guo-xiang, LI Zhen-guo, <i>et al.</i> (577)
Selection and Purification Potential Evaluation of Woody Plant in Vertical Flow Constructed Wetlands in the Subtropical Area	CHEN Yong-hua, WU Xiao-fu, HAO Jun, <i>et al.</i> (585)
Correlation of Substrate Structure and Hydraulic Characteristics in Subsurface Flow Constructed Wetlands	BAI Shao-yuan, SONG Zhi-xin, DING Yan-li, <i>et al.</i> (592)
Impacts of <i>Eichhornia crassipes</i> (Mart.) Solms Stress on the Growth Characteristics, Microcystins and Nutrients Release of <i>Microcystis aeruginosa</i>	ZHOU Qing, HAN Shi-qun, YAN Shao-hua, <i>et al.</i> (597)
Effects of Different Pre-oxidants on DBPs Formation Potential by Chlorination and Chloramination of Yangtze River Raw Water	TIAN Fu-xiang, XU Bin, RONG Rong, <i>et al.</i> (605)
Adsorption of Phenanthrene from Aqueous Solution on Cetylpyridinium Bromide (CPB)-Modified Zeolite	LI Jia, LIN Jian-wei, ZHAN Yan-hui, <i>et al.</i> (611)
Characteristics and Selectivity of Photocatalytic-Degradation of Tetracycline Hydrochloride	SONG Chen-yi, YIN Da-qiang (619)
Characterization of Biocatalysed Sulfate Reduction in a Cathode of Microbial Electrolysis System	FU Shi-yu, LIU Guang-li, LUO Hai-ping, <i>et al.</i> (626)
Characteristics of Dissolved Organic Matter in A/DAT-IAT System for Municipal Wastewater Treatment Based on Ecological Safety	YANG Sai, ZHOU Qi-xing, HUA Tao (633)
Membrane Surface Fouling Properties in MBRs for High-Salinity Wastewater Treatment	LI Bin, WANG Zhi-wei, AN Ying, <i>et al.</i> (643)
Treatment of Petrochemical Secondary Effluent by Ozone-biological Aerated Filter	LIU Ming-guo, WU Chang-yong, ZHOU Yue-xi, <i>et al.</i> (651)
Treatment of Pectin Wastewater by Anaerobic Biological Process	CHEN Bing-bing, YANG Chun-ping, LI Xiang, <i>et al.</i> (657)
Sorption Mechanism of Ofloxacin by Carbon Nanotubes	ZHAO Xing-xing, YU Shui-li, WANG Zhe (663)
Biosorption Characteristics of Cu ²⁺ by Spent Substrate of Pleurotus Oyster	HU Xiao-jing, ZANG Ting-ting, GU Hai-dong, <i>et al.</i> (669)
Adsorption Dynamics and Breakthrough Characteristics Based on the Fluidization Condition	WANG Jun, WANG Yao, HUANG Xing, <i>et al.</i> (678)
Characteristics of Speciation and Evaluation of Ecological Risk of Heavy Metals in Sewage Sludge of Guangzhou	GUO Peng-ran, LEI Yong-qian, CAI Da-chuan, <i>et al.</i> (684)
Spatial Distribution and Accumulation of Heavy Metal in Arable Land Soil of China	ZHANG Xiao-min, ZHANG Xiu-ying, ZHONG Tai-yang, <i>et al.</i> (692)
Pollution Patterns and Health Risk Assessment for Polychlorinated Biphenyls in Soils from a Capacitor Storage Site	ZHOU Ling-li, WU Guang-long, XUE Nan-dong, <i>et al.</i> (704)
Occurrence and Spatial Differentiation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Surface Soils from Shenzhen, China	ZHANG Di, CAO Shan-ping, SUN Jian-lin, <i>et al.</i> (711)
Risk Assessment and Countermeasures of Heavy Metals Pollution in Wanquan Segment of Yanghe River	TAN Bing, WANG Tie-yu, ZHU Zhao-yun, <i>et al.</i> (719)
Effects of Group Matching Curing Agent on Exchangeable Pb, Cd, Zn Contents in the Potted Soils and their Accumulation in Rice Plants	ZENG Hui, ZHOU Hang, QIU Qiong-yao, <i>et al.</i> (727)
Impact of Compound Chelants on Removal of Heavy Metals and Characteristics of Morphologic Change in Soil from Heavy Metals Contaminated Sites	YIN Xue, CHEN Jia-jun, LÜ Ce (733)
Characterization of Manganese Oxidation by <i>Pseudomonas</i> sp. QJX-1	ZHOU Na-na, BAI Yao-hui, LIANG Jin-song, <i>et al.</i> (740)
Effects of the Ratio of NO ₃ ⁻ -N to NO ₂ ⁻ -N on the Removal of Sulfide and Nitrogen by Mixed Culture and Pure Culture	CHEN Zi-ai, CHEN Hui-juan, WEI Ben-ping, <i>et al.</i> (746)
Carbon Metabolic Characteristics of Airborne Microbes in Hangzhou	GONG Chan-juan, XU Jing, FANG Zhi-guo, <i>et al.</i> (753)
Study on the Backward Extraction of Cellulase in Rhamnolipid Reverse Micelles	ZHAO Yan-ge, YUAN Xing-zhong, HUANG Hua-jun, <i>et al.</i> (759)
Inner- and Inter-Species Differences of Mercury Concentration in Common Fishes from the Yellow Sea	ZHU Ai-jia, XU Zhan-zhou, LIU Gui-ze, <i>et al.</i> (764)
Study on the Effect of Enzymatic Activity and Acute Toxicity of Three PAEs on <i>Eisenia foetida</i>	WANG Yan, MA Ze-min, WU Shi-jin (770)
Environmental Safety Assessment on the New Super Absorbent Polymers Applied into a Soil-Chinese Cabbage System	LI Xi, HE Ji-zheng, ZHENG Yuan-ming, <i>et al.</i> (780)
Study on Dynamics of Hydrogen Sulfide and Carbonyl Sulfide Emission Fluxes from <i>Suaeda salsa</i> Marsh in the Yellow River Estuary	LI Xin-hua, GUO Hong-hai, YANG Li-ping, <i>et al.</i> (786)
Key Microbial Processes in Nitrous Oxide Emissions of Agricultural Soil and Mitigation Strategies	ZHU Yong-guan, WANG Xiao-hui, YANG Xiao-ru, <i>et al.</i> (792)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 欧阳自远

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

万国江 王华聪 王凯军 王绪绪 田 刚 田 静 史培军
朱永官 刘志培 汤鸿霄 陈吉宁 孟 伟 周宗灿 林金明
欧阳自远 赵景柱 姜 林 郝郑平 郝吉明 聂永丰 黄 霞
黄 耀 鲍 强 潘 纲 潘 涛 魏复盛

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2014年2月15日 35卷 第2期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 35 No. 2 Feb. 15, 2014

主 管	中国科学院	Superintended	by	Chinese Academy of Sciences
主 办	中国科学院生态环境研究中心	Sponsored	by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences
协 办	(以参加先后为序) 北京市环境保护科学研究院 清华大学环境学院	Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection School of Environment, Tsinghua University
主 编	欧阳自远	Editor-in -Chief		OUYANG Zi-yuan
编 辑	《环境科学》编辑委员会 北京市2871信箱(海淀区双清路 18号, 邮政编码:100085) 电话:010-62941102, 010-62849343 传真:010-62849343 E-mail: hjkx@rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn	Edited	by	The Editorial Board of Environmental Science (HUANJING KEXUE) P. O. Box 2871, Beijing 100085, China Tel:010-62941102, 010-62849343; Fax:010-62849343 E-mail: hjkx@rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn
出 版	科 学 出 版 社 北京东黄城根北街16号 邮政编码:100717	Published	by	Science Press 16 Donghuangchenggen North Street, Beijing 100717, China
印 刷 装 订	北京北林印刷厂	Printed	by	Beijing Bei Lin Printing House
发 行	科 学 出 版 社 电话:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com	Distributed	by	Science Press Tel:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com
订 购 处	全国各地邮电局	Domestic		All Local Post Offices in China
国外总发行	中国国际图书贸易总公司 (北京399信箱)	Foreign		China International Book Trading Corporation (Guoji Shudian), P. O. Box 399, Beijing 100044, China

中国标准刊号: ISSN 0250-3301
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国内定价: 90.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行